

# 酢酸セルロースのアセトン溶液の粘度と沈降

石田真一郎\* 小松秀樹\*\* 寺川寿和\*\*\* 宮崎幸雄\*\*\* 上出健二\*\*\*

## Viscosity and Sedimentation of Cellulose Acetate in Acetone

by

Shin-Ichiro ISHIDA, Hideki KOMATSU, Toshikazu TERAOKA,  
Yukio MIYAZAKI and Kenji KAMIDE

### Abstract

An attempt has been made to determine the draining effect and the unperturbed chain dimensions of cellulose acetate in acetone from its frictional properties. The solution viscosity and sedimentation coefficient  $s$  have been measured on the seven cellulose acetate fractions having the acetyl content 55.5% and the ratio of the weight- to number-average molecular weight  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  of 1.2~1.3. The partial free draining parameter  $X$  deduced by use of various methods is always less than 2. The unperturbed chain dimensions  $A$  has found to be  $1.72 \times 10^{-8}$  cm from the molecular weight dependence of the friction coefficient  $\xi$  (method 2J), where the draining effect and non-gaussian nature of the chain are reasonably taken into account. The  $A$  value thus obtained is in fairly good agreement with the most reliable value estimated in the previous paper.

### 1. 結 言

セルロースの酢酸エステル(酢酸セルロース)は繊維, フィルム, プラスチック, 人工腎臓および逆浸透膜など工業的に広く利用されている。しかし, その分子特性はまだ不明な点が極めて多い。これは酢酸セルロースの酢化度が僅かに変動したり, その中に異種結合(例えば硫酸エステル結合)などが存在すると, 溶解性が著しく変化することに原因する。そのため, たとえ希薄溶液中でも酢酸セルロースは完全には分子分散せず, 通常の溶液物性の測定手段が適用できない。最近, 上出<sup>1)</sup>は特殊な工夫をして調製した酢酸セルロースのアセトンおよびテトラヒドロフラン(THF)溶液の膜浸透圧, 光散乱, ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)および溶液粘度を測定した。彼等の実験結果によると, 酢酸セルロース溶液ではすぬけ効果が無視できず, 非摂動鎖の広がりもビニル系高分子のそれよりもかなり大きく, 分子鎖の屈曲性も小さい。これらの結論は, セルロース, アミロースとそれらの誘導体の一般的分子特性についての系統的な解析結果<sup>2)</sup>とも良く一致する。

本論文では二酢酸セルロースのアセトン中における摩擦的性質を溶液粘度および沈降速度より決定し, それより分子鎖の固有の性質を評価し, 既報<sup>1)</sup>の結果と比較することを目的とした。

\* 工業化学科 \*\* 工業化学科学生 \*\*\* 旭化成工業株式会社繊維加工研究所

## 2. 実 験

### 2.1 高分子試料

既報<sup>1)</sup>で調製した、結合酢酸  $55.5 \pm 1.0 \text{ wt}\%$  (置換度 2.45) を持つ 7 個の分別区分 (重量平均分子量  $\bar{M}_w$  と数平均分子量  $\bar{M}_n$  の比  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2 \sim 1.3$ ) を利用した。

### 2.2 溶液粘度

改良 Ubbelohde 粘度計を用いて、 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$  でアセトン溶液の溶液粘度を測定した。Huggins プロットを利用して (1) 式より極限粘度数  $[\eta]$  を決定した。

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots \quad (1)$$

ここで  $\eta_{sp}$  は比粘度,  $c$  は濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $k'$  は Huggins 係数である。

### 2.3 沈降

日立分析用超遠心機 UCA-1A を利用した。セルはシングルジュラルミンセルで、ローターの回転速度は  $43,700 \sim 60,000 \text{ rpm}$  である。アセトン溶液 ( $25^\circ\text{C}$ ) のピークの移動速度を Schlieren-Diagonal 法によって測定し、沈降係数  $s$  を (2) 式より決定した。

$$s = \frac{1}{\omega^2 r_m} \left( -\frac{dr_m}{dt} \right) \quad (2)$$

ここで  $r_m$  は回転中心からピーク頂点までの距離 ( $\text{cm}$ ),  $dr_m/dt$  はピークの移動速度 ( $\text{cm}/\text{sec}$ ),  $\omega$  はローターの回転角速度 ( $\text{radian}/\text{sec}$ ) である。

無限希釈時の沈降定数  $s_0$  を次式に従って  $1/s$  対  $c$  プロットの  $c=0$  における切片より求めた。

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} (1 + k_s c) \quad (3)$$

ここで  $k_s$  は係数である。

## 3. 結 果

Table 1 の第 2, 3 欄に, THF を用いて GPC 法で決定した  $\bar{M}_w$ , アセトン溶液中の分子鎖の  $z$ -平均慣性半径  $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$  をまとめて示す。なお  $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$  は既報<sup>1)</sup>で確立した (4) 式を利用して計算した。

$$\langle S^2 \rangle_z^{1/2} = 7.39 \times 10^{-8} \bar{M}_w^{0.308} \quad (4)$$

Table 1 の第 4 欄にアセトン溶液の  $[\eta]$  を示す。Fig. 1 に  $1/s$  対  $c$  プロットを, Table 1 の第 5, 6 欄にプロットの切片および勾配より決定した  $s_0$  と  $k_s$  を示す。

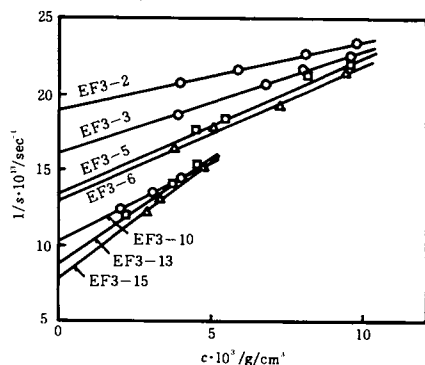
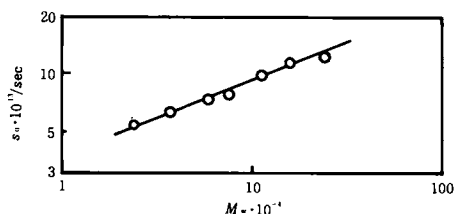
Fig. 2 に  $s_0$  と  $\bar{M}_w$  の  $\log$ - $\log$  プロットを示す。このプロットより次式が最小 2 乗法によって決定された。

$$s_0 = 1.02 \times 10^{-14} \bar{M}_w^{0.39} \quad (5)$$

Table 1 Results of viscosity and sedimentation measurements with cellulose diacetate in acetone at 25°C.

Polymer code	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ <sup>*1</sup>	$\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ <sup>*2</sup> (10 <sup>-8</sup> cm)	$[\eta]$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_0 \times 10^{13}$ (cm)	$k_s$	$\xi_{w,w}$ (10 <sup>-8</sup> cm)	$P$	$X$	
								by method 1E	by method 1G
EF 3-2	2.42	166	29	5.28	24.3	3.41	2.77	0.36	0.50
3-3	3.76	190	46	6.26	43.8	4.47	3.18	0.44	0.68
3-5	5.90	218	85	7.31	65.1	6.01	3.72	0.32	1.10
3-6	7.5	234	104	7.67	68.3	7.33	4.23	0.27	2.10
3-10	11.1	252	160	9.80	103.9	8.43	4.32	0.27	2.40
3-13	15.9	290	217	11.58	169.1	10.22	4.64	0.32	5.00
3-15	24.9	338	277	12.5	187.5	14.82	6.31	0.27	—
								(av.0.32)	(av.1.96) <sup>*3</sup>

<sup>\*1</sup> by GPC in THF at 25 ± 1°C, <sup>\*2</sup> calculated by use of Eq. (6) from  $\bar{M}_w$ , <sup>\*3</sup> except for the value on the sample 3-15


 Fig. 1 Plot of  $1/s$  against  $c$ , according to Eq. (3), for cellulose acetate fractions in acetone at 25°C.

 Fig. 2 The molecular weight dependence of the sedimentation constant  $S_0$  of cellulose acetate in acetone at 25°C.

なお既報において、同一試料群（試料数と  $\bar{M}_w$  範囲は若干異なる）のアセトン溶液に対して、次の Mark-Houwink-桜田式を決定している。

$$[\eta] = 0.133 \bar{M}_w^{0.61}, (6.1 \times 10^4 \leq \bar{M}_w \leq 26.5 \times 10^4, \text{試料数 } 9) \quad (6)$$

## 4. 考 察

### 4.1 すぬけ効果

真珠首飾り分子模型に基づく倉田—山川理論<sup>3)</sup>によると、すぬけの程度を表わすパラメータ  $X$  は (7) 式で定義される。

$$X = \frac{1}{2} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{b}{a'} \right) N^{1/2}. \quad (7)$$

ここで  $b$  は流体力学的セグメントの直径、 $a'$  はセグメントをつなぐリンクの長さ、 $N$  は一本の分子

鎖中のリンクの総数である。溶液粘度と沈降定数が既知であるならば、以下に述べる 3 つの方法を利用して  $X$  を評価できる。ただし、ここで方法の名称は既報<sup>1,2)</sup>のそれに準じてある。

### a) 方法 1 B

Mark—Houwink—桜田式の一般式 [(6) 式参照],

$$[\eta] = K_m M^a, \quad (8)$$

( $K_m$ ,  $a$  は高分子/溶媒系に特有な係数) のべき係数  $a$  は次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$a = 0.5 + \mu(X) + n(X)\epsilon + 1.5a_2. \quad (9)$$

ここで,

$$\epsilon = d \ln \alpha_s / d \ln M, \quad (10)$$

$$a_2 = d \ln (\langle S^2 \rangle_0 / M) / d \ln M, \quad (11)$$

$$\alpha_s = (\langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0)^{1/2}, \quad (12)$$

$\mu(X)$  および  $n(X)$  は倉田—山川理論において定義される  $X$  の関数,  $\alpha_s$  は線膨張因子,  $a_2$  は分子鎖の非ガウス性の程度を表わすパラメータ,  $\langle S^2 \rangle$  と  $\langle S^2 \rangle_0$  は摂動および非摂動状態における分子鎖の慣性半径の 2 乗平均である。

一方, 沈降定数  $s_0$  の分子量依存性は一般に (13) 式で表現される [(5) 式参照]。

$$s_0 = K_s M^{a_s}. \quad (13)$$

(13) 式のべき係数  $a_s$  と (8) 式の  $a$  との間には

$$3a_s + a - 2.0 = \mu(X) - 3\mu(X) + (n(X) - 3m(X))\epsilon, \quad (14)$$

の関係が成り立つ<sup>4)</sup>。ここで,  $\mu(X)$ ,  $m(X)$  も倉田—山川理論で定義される  $X$  の関数である。

結局, (9) 式と (14) 式を利用すると,  $a$ ,  $a_s$  および  $a_2$  データより  $X$  (と  $\epsilon$ ) が決定できる。この場合 0 次近似として  $a_2 = 0$  とおいて解くこともできる。 $a = 0.61_6$  [(6) 式],  $a_s = 0.39_0$  [(5) 式] を (9), (14) 式に代入すると,  $a_2 = 0$  と近似すれば  $X = 0.66$  を得る。酢酸セルロースのアセトン溶液の  $a_2$  は 0 ではなく大きな負 ( $-0.47_1$ ) である<sup>1)</sup>。この  $a_2$  の実測値を利用すると  $X = 0.26$  となる。

### b) 方法 1 E

(3) 式の係数  $k_s$  と  $[\eta]$  との比  $k_s/[\eta]$  は  $X$  の関数であって (15) 式で表わされる<sup>5)</sup>。

$$\frac{k_s}{[\eta]} = \frac{55}{8} N_A \Phi_0(X)^{1/3} P_0(X)^{-1} (16200\pi^2)^{-1}. \quad (15)$$

ここで  $\Phi_0(X)$  は  $\theta$  溶媒 ( $a_s = 1$ ) 中の Flory の粘度パラメータ,  $P_0(X)$  は  $X$  の関数 [(20) 式参照],  $N_A$  は Avogadro 数である。(15) 式によれば,  $X > 1$  ならば  $k_s/[\eta] \approx 1.3 \sim 1.5$  となる。

酢酸セルロースのアセトン溶液の  $k_s/[\eta]$  の  $\bar{M}_w$  依存性を Fig. 3 に示す。この高分子/溶媒系では  $k_s/[\eta]$  は 1 よりも小さく, かつ分子量の増加と共に減少

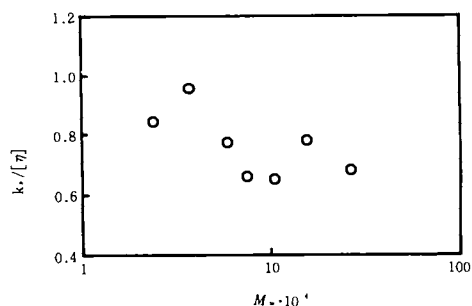


Fig. 3 Plot of the ratio of the concentration dependence parameter  $k_s$  in Eq. (3) to the limiting viscosity number  $[\eta]$  versus  $\log \bar{M}_w$ .

する。(15) 式を利用して評価した  $X$  の値を Table 1 の第 9 欄に示す。 $X=0.27\sim 0.44$  (平均 0.32) が得られた。

### c) 方法 1 G

Flory のパラメータ  $P$  は (16) 式で定義される<sup>3)</sup>。

$$P \equiv q'_{w,z} (\xi_{w,w} / \eta_0) / (6^{1/2} \langle S^2 \rangle_z^{1/2}). \quad (16)$$

ここで

$$\xi_{w,w} = \frac{(1 - \bar{v}_p c_0) \bar{M}_w}{s_{0,w} N_A}, \quad (17)$$

$$q'_{w,z} = \frac{\langle M / s_0 \rangle_w s_{0,w}}{(\langle S^2 \rangle_w^{1/2} / \langle S^2 \rangle_z^{1/2}) \cdot \bar{M}_w}, \quad (18)$$

$q'_{w,z}$  は試料の多分子性の補正係数<sup>6)</sup>,  $\xi_{w,w}$  は分子の摩擦係数,  $\eta_0$  は溶媒の粘度,  $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$  は  $z$ -平均慣性半径,  $\bar{v}_p$  は高分子の比容,  $\rho_0$  は溶媒の比重,  $s_{0,w}$  は重量平均沈降定数 (2.3 で決定された  $s_0$  は  $s_{0,w}$  である) である。Table 1 の第 7, 8 欄にそれぞれ酢酸セルロースのアセトン溶液の  $\xi_{w,w}$  と  $P$  を示す。なお,  $P$  の計算に際して Table 1 の  $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$  を利用し, 試料はほぼ Schulz-Zimm 型分布に従がい,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.25 \pm 0.04$  であるとした。この場合の  $q'_{w,z}$  は 0.98 である。

$P$  は明らかに分子量依存性を持つ (Fig. 4)。これを一般式

$$P = K_p M^{a_p}, \quad (19)$$

で表現すると, 酢酸セルロースのアセトン溶液について  $K_p = 0.122$ ,  $a_p = 0.311$  となる。 $a_p \neq 0$  はすぬけ効果が無視できないことを意味し, この系の  $\Phi (\equiv q_{w,z} [\eta] \bar{M}_w / \langle S^2 \rangle_z^{3/2} 6^{3/2}; q_{w,z}$  は多分子性の補正係数) が著しい分子量依存性  $a_\Phi (\equiv \ln \Phi / \ln M)$  を持つ ( $a_\Phi = 0.716$ ) 実験事実とも良く一致する。

$P$  は倉田-山川理論によると

$$P = P_0(X) a_s^{-(1-m(X))}, \quad (20)$$

と書ける。 $a_s$  が既知ならば, (20) 式を利用すると  $P$  より  $X$  を決定できる。本論文では既報<sup>1)</sup>の粘度, 光散乱データを利用して浸入関数  $\psi$  を求め, 既報に準じた手法に従って  $a_s$  を評価した。方法 1 G によって決定された  $X$  の値を Table 1 の第 10 欄にまとめて示す。 $X$  は  $0.5 \sim \infty$  の範囲内にあり, 平均 1.96 ( $X = \infty$  のデータを除外して) を得る。

Table 2 に方法 1 B, 1 E および 1 G を利用して評価した  $X$  を示す。Table 2 には既報<sup>1)</sup>において  $\Phi$  より評価した (方法 1 A)  $X$  値も参考のために示してある。どの方法を採用しても, 酢酸セルロースのアセトン溶液では  $X < 2$  であって, 流体力学的性質 ( $[\eta]$ ,  $s_0$  や拡散定数  $D_0$  など) へ及ぼすすぬけ効果の寄与は無視できない。

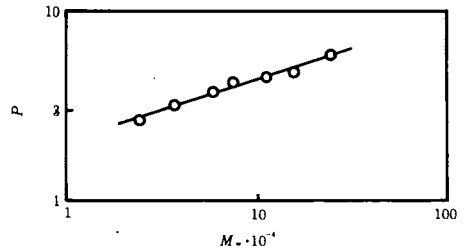


Fig. 4 The molecular weight dependence of the Flory's parameter  $P$ , defined by Eq. (16), for cellulose acetate in acetone at 25°C.

Table 2 The draining parameter  $X$ , evaluated by use of various methods, cellulose acetate in acetone at 25°C.

method 1A	method 1B	method 1E	method 1G
0.52~4.0(1.45) <sup>1)</sup>	0.66[0.26] <sup>*1</sup>	0.27~0.44(0.32) <sup>*2</sup>	0.5~∞(1.96) <sup>*3</sup>

<sup>\*1</sup> number in bracket denotes the value when  $a_2$  is taken into account

<sup>\*2</sup> number in parenthesis means the average value

<sup>\*3</sup> number in parenthesis is the value averaged except for the sample with  $X = \infty$

#### 4.2 非摂動鎖の広がり

粘度と沈降データを利用すると非摂動鎖の広がり  $A$  を決定できる。ここで  $A$  は (21) 式で定義される。

$$A = 6^{1/2}(\langle S^2 \rangle_0 / M)^{1/2}. \quad (21)$$

##### a) 方法 2 I

もし、すねけ効果が無視できて ( $a_p = 0$ ), しかも非摂動状態の分子鎖がガウス鎖である ( $a_2 = 0$ ) 場合には (22) 式が成立する。

$$\xi_{w,w} / \eta_0 = q''_{z,w} q'^{-1}_{w,z} P_0(\infty) A_{w,w} \bar{M}_w^{1/2} (1 + 0.211 B A_{w,w}^{-3} \bar{M}_w^{1/2} - \dots). \quad (22)$$

ここで

$$q''_{z,w} = \frac{(\langle S^2 \rangle_{0,z} / \bar{M}_w)^{1/2}}{(\langle S^2 \rangle_{0,w} / \bar{M}_w)^{1/2}}, \quad (23)$$

$$A_{w,w} = 6^{1/2}(\langle S^2 \rangle_{0,w} / \bar{M}_w)^{1/2} (\simeq A), \quad (21')$$

$q''_{z,w}$  は  $\langle S^2 \rangle_0 / M$  に対する試料の多分子性補正係数である。

本論文で利用した試料に対する  $q''_{z,w}$  は 0.91 である。(22) 式は Cowie-Bywater<sup>7)</sup> によって導びかれた式と基本的には一致する。(22) 式より  $\xi_{w,w} / \eta_0 \bar{M}_w^{1/2}$  対  $\bar{M}_w^{1/2}$  プロット (Cowie-Bywater プロット) の  $\bar{M}_w^{1/2} = 0$  における切片より  $A_{w,w}$  すなわち  $A$  が決定できる。酢酸セルロース アセトン溶液に対するこの種のプロットを Fig. 5a に示す。プロットはほぼ直線上に乗り、切片より  $A = 1.11 \times 10^{-8} \text{cm}$  が得られた。Table 3 に、既報

Table 3 Unperturbed chain dimensions  $A$  of cellulose acetate (DS=2.45) in acetone at 25°C.

The most reliable value <sup>1)</sup> $A_m \times 10^{-8} \text{cm}$	$A \times 10^{-8} \text{cm}$	
	method 2I	method 2J
1.84	1.11	1.72

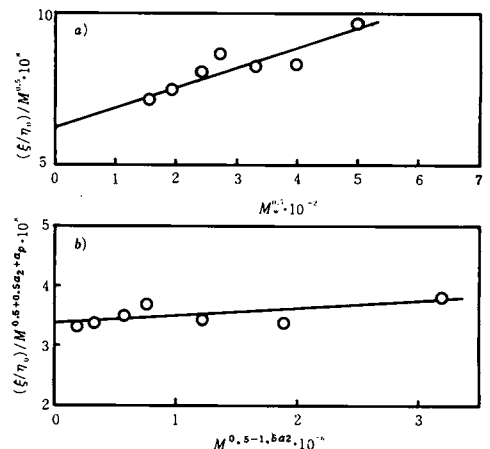


Fig. 5 a) Plot of  $(\xi_{w,w} / \eta_0) / \bar{M}_w^{0.5}$  against  $\bar{M}_w^{0.5}$  (Cowie-Bywater plot), according to Eq. (22), for cellulose acetate in acetone at 25°C.

b) Plot of  $(\xi_{w,w} / \eta_0) / \bar{M}_w^{0.5+0.5a_2+a_p}$  against  $\bar{M}_w^{0.5-1.5a_2}$  (Kamide-Miyazaki (II) plot), according to Eq. (24), for cellulose acetate in acetone at 25°C.

で評価した最も確からしい値 ( $A_m$ ) と方法 2 I より求めた  $A$  値を比較してある。方法 2 I は  $A$  を 40%ばかり過小評価する。

### b) 方法 2 J

$P$  が分子量依存性を示し、すぬけ効果が無視できず ( $a_p \neq 0$ ), 非摂動鎖の広がりが分子量依存性を示し、非ガウス鎖である ((11) 式の  $a_2 \neq 0$ ) 場合 (実は酢酸セルロース アセトン溶液はこの場合に当てはまる) には (22) 式は成立しない。上出, 宮崎は (22) 式を一般化して (24) 式を導いた。

$$\frac{\xi_{w,w}}{\eta_0} = q_{z,w}'' q_{w,z}^{\prime-1} 6^{1/2} K_p K_0 \bar{M}_w^{0.5+0.5a_2+a_p} (1 + 0.0144 B K_0^{-1.5} \bar{M}_w^{0.5-1.5a_2} - \dots). \quad (24)$$

(24) 式より  $\xi_{w,w}/\eta_0/\bar{M}_w^{0.5+0.5a_2+a_p}$  対  $\bar{M}_w^{0.5-1.5a_2}$  プロット (上出一宮崎 (II) プロット) は直線で近似でき, その  $\bar{M}_w^{0.5-1.5a_2}=0$  における切片より  $K_0 (\equiv \langle S^2 \rangle_{0,w}/\bar{M}_w) \bar{M}_w^{-a_2}$  が決定できる。

酢酸セルロース アセトン溶液の上出一宮崎 (II) プロットを Fig. 5b に示す。プロットの切片より  $K_0 = 1.12 \times 10^{-14} \text{cm}^2$  が決定された。Table 3 の第 3 欄に  $\bar{M}_w = 1 \times 10^5$  に対応する  $A_{w,w}$  値を示す。この値は  $A_m$  にかかなり近い。

このように, 実験データと希薄溶液理論にもとづいて決定したすぬけ効果の程度を示すパラメータ  $a_p$  と, 非摂動状態における分子鎖の非ガウス性の程度を示すパラメータ  $a_2$  ((11) 式参照) とが 0 でないことを考慮すると, 摩擦係数  $\xi$  の分子量依存性より非摂動鎖の広がりをかなり精度よく評価できることが確かめられた。

## 5. 結 論

溶媒のすぬけ効果と分子鎖の非ガウス性を考慮すると, 摩擦係数を利用した流体力学的方法で求めたアセトン中の二酢酸セルロースの非摂動鎖の広がりは, 光散乱法で決定した分子鎖の慣性半径を利用した熱力学的方法で求めた二酢酸セルロースの非摂動鎖の広がりとは良く一致した。非摂動鎖の広がり値を基準に考えると, 二酢酸セルロース分子はアセトン中では比較的屈曲性に乏しく, 分子鎖球中を溶媒分子が局部的に通る抜けることができる。これらの性質は, セルロース, アミロースおよびそれらの誘導体溶液に対して一般的に見出される。

本研究を実施するにあたり絶えずご鞭達下さった本学部金子曾政教授に厚く感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) K. Kamide, T. Terakawa, Y. Miyazaki, Polymer J., 投稿中.
- 2) K. Kamide, Y. Miyazaki, Polymer J., 10, 409 (1978).
- 3) M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311 (1958).
- 4) K. Kamide, Makromol. Chem., 128, 197 (1969).
- 5) 上出健二, 河合 徹, 高分子化学 19, 441 (1962).
- 6) K. Kamide, Y. Miyazaki, Polymer J., 10, 539 (1978).
- 7) J. M. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197 (1965).

(昭和53年4月20日受理)